

소수성 HY-형 제올라이트제 하니컴의 제조 및 그 하니컴의 벤젠, o-xylene, MEK에 대한 흡·탈착특성

Manufacture of the Hydrophobic HY-type Zeolite-honeycomb and Its Adsorption/Desorption Characteristics for the Benzene, o-xylene, and MEK

모세영 · 진동환 · 권기승 · 손종렬^{1)*}

충북대학교 공과대학 환경공학과, ¹⁾고려대학교 보건과학대학 환경보건학과
(2006년 11월 2일 접수, 2007년 1월 26일 채택)

Se-Young Mo, Dong-Hwan Jeon, Ki-Seung Kwon and Jong-Ryeul Sohn^{1)*}

Department of Environmental Eng'ng, National Chungbuk University

¹⁾*Department of Environmental Health, Korea University*

(Received 2 November 2006, accepted 26 January 2007)

Abstract

We performed the experiments to manufacture the hydrophobic 200 cells/in²-zeolite honeycomb using HY-type zeolite of Si/Al ratio of 80 for separating and removing the VOCs emitted from small and medium size-plants by adsorption and to determine the drying method for the honeycomb at 105°C without cracking, then measured performances of the honeycomb to adsorb the benzene, o-xylene, and MEK and to desorb the benzene and MEK saturated on the honeycomb by the nitrogen gas as the desorption gas. As a results, the good honeycomb was formed and the honeycomb was not cracked when the mixing ratio of the zeolite to bentonite to methyl cellulose to polyvinyl alcohol to glycerine to water is 100 : 8.73 : 2.18 : 4.19 : 1.38 : 126 and dried the honeycomb at 105°C for 24 hours in the drying oven. The shape of the dried honeycomb was not changed after calcination, and the compressive strengths of the honeycomb after drying and calcination were 6.7 and 0.69 kg/cm², respectively. The adsorption efficiencies of the honeycomb for benzene, o-xylene, and MEK were 92~96% at the room temperature. The desorption efficiency at 180°C was higher than that at 150°C by 1.5~13.8% depending on the flow rate of the nitrogen gas, and it was found that desorption efficiency is higher than 85% at 180°C and 1.0 L/min of the nitrogen gas. At 180°C and 0.2 L/min, the concentration of the benzene and MEK in the used desorption gas are higher than 40,000 and 50,000 ppm, respectively, so it be used as the fuel for preheating the desorption gas fed into the column in desorption cycle.

Key words : Zeolite honeycomb, Desorption gas, Absorption efficiency, Desorption efficiency

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-940-2863, E-mail : Sohn1956@korea.ac.kr

1. 서 론

하니컴(Hales, 2001; Varro, 1934)은 대부분이 종이 플라스틱, 금속, 그리고 세라믹 등으로 셀이 6각, 5각, 또는 4각으로 되어 있고, 전체 체적의 90~99%가 빈 공간이며 중량 또는 밀도에 비해 강도가 높은 특징을 갖는다(Shafizadeh and Sefris, 2000). 또한 하니컴을 통해 유체가 흐를 때에는 셀들이 유체의 흐름 방향과 평행으로 곧게 뻗어 있어 유체에 함유된 성분들이 셀표면과 직접 충돌하지 않아 빠른 공간속도를 유지하면서 흐름저항(flow resistance)이 적고, 특히 합진가스일 경우, 함유된 분진이 셀표면과 직접 닿지 않은 채 통과하고 가스상은 확산에 의해서 셀 표면으로 이동하기 때문에 분진에 의한 셀 내부표면의 오염이 최소화되면서 가스상 오염성분의 분리효율이 향상될 수 있는 장점이 있다. 그러나 하니컴은 제조공정이 숙련된 기술을 요하며 그 비용이 입상에 비해 훨씬 높고 유체의 흐름형태가 그 유체의 방향과 평행인 작은 셀의 다발(bundle)을 통해 흐르는 층류흐름(laminar flow)이어서 셀의 내부벽면과 유체 흐름이 접하는 면(interphase)에서의 열 및 물질전달 속도(heat and mass transfer rate)가 입상을 사용하는 충전탑에서 보다 훨씬 느려 효율이 낮고, 하니컴 지지체에 제올라이트나 촉매물질을 입히는 경우에는 그것들이 셀의 모서리 부분(cell corner)에 쌓이게 되어 촉매 또는 흡착효율이 낮아지는 단점을 갖는다.

하니컴의 이러한 구조적 및 유체역학적 특징으로 인해 화학공학과 환경공학분야에서는 촉매물질 및 흡착제의 지지체로서 cordierite와 같은 세라믹물질로 제조하거나 금속판을 주름지게 한 후 여러 겹을 붙여 제조한 하니컴(강성규, 1997)이 사용되고 있으며, 특히 각종 배출가스로부터 SO_x, NO_x, 그리고 VOCs와 같은 대기오염성분들을 분리·제거하기 위해 흡착제인 제올라이트나 활성탄으로 직접 하니컴을 제조한 흡착장치가 사용되고 있다. 최근 우리나라에서는 강화된 대기환경보전법에 의한 대기환경규제 지역에 적용되는 법령에 의해 환경부의 VOCs배출규제가 강화되면서(환경부, 2001) VOCs배출시설에 대한 VOCs배출방지시설의 설치를 의무화함에 따라 대형 사업장을 중심으로 VOCs의 분리·제거장치로서 소수성 제올라이트제 하니컴을 회전체로 하는 연

속VOCs분리제거장치(농축기)(Nichias Corp., 2001)가 설치되어 운용되고 있다. 그러나 현재까지 소수성 제올라이트와 하니컴을 상업적 규모로 제조할 수 있는 기술이 확립되지 못하여 이러한 흡착장치들이 모두 높은 비용으로 수입되고 있고, 또한 이 흡착장치는 대용량이고 로-터의 회전용 구동장치가 포함되기 때문에 크기가 매우 크며, 구동장치의 가동을 위한 별도의 에너지가 소요되므로, 별도의 운전 및 정비기술자가 요구되어 대부분 재정적 어려움으로 중·소형 사업장용으로는 적합하지가 않다.

따라서 이들 중·소형 사업장용으로 적합한 흡착 효율이 높은 소형 VOCs제거장치의 개발이 요구되고 있으며, 이러한 요구에 따라 본 연구는 소형 연속회분식 제올라이트제 하니컴 흡착장치를 개발하기 위한 기본자료를 마련하고 아울러 그 자료를 대용량용 연속회전식 로-터형 흡착장치의 국산화에 활용할 수 있도록 하기 위해 수행되었으며, Si/Al 비가 80인 HY-형 제올라이트로 소수성인 200 cells/in²-제올라이트제 하니컴을 성형하고 그 하니컴을 균열없이 건조시킬 수 있는 건조조건과 건조방법을 결정하였고, 제조된 하니컴의 benzene, o-xylene, 그리고 MEK에 대한 흡착성능과 benzene과 MEK로 포화된 하니컴을 질소가스로 탈착시켰을 때의 탈착성능을 측정, 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 하니컴의 성형 및 건조실험

VOC흡착제거용으로 사용한 HY-형 제올라이트는 충분히 소수성인 Si/Al 비가 80인 것(CBV 780: Zeolist사)을 택하였다(Van Bekkum *et al.*, 2001).

실험은 국내산 4A-형 제올라이트(Zeobuilder Co.; 표 1)를 사용하였는데, 소요되는 제올라이트의 양을 절감하기 위해 40 cells/in²과 100 cells/in²(하니컴균형)을 성형하여 실험을 수행하였다.

하니컴은 원형이고 직경이 36.5mm^φ이며 셀 수가 200 cells/in²이고 셀은 4각으로 크기와 피치(pitch)가 각각 1.0×1.0 mm와 1.5 mm ((주)에이텍솔루션)으로 금형은 그림 1과 같다. 사용된 성형기는 진공압출토련기(TSM-100H 인영정밀(주); Power: 220V/20Hz/3P. Main motor: 3.75 W/4P, 220V/60Hz/3P. Capacity: 60~100 kg/hr. Extruder pressure: 180~200 kg/cm²)로

Table 1. Physical properties of the Y and 4A-type zeolites.

Items	Y-type	4A-type
Moisture (wt.%)	4~5	4.3
Loss on ignition (wt.%)	20	19.06
pH value (1% slurry)	10~11	10.98
Bulk density (g/mL)	0.35	0.285
Pore diameter (Å)	7.2	4
Ave. particle size (µm)	8~10	2.4
Surface area (m ² /g)	700	-
Chemical composition (Si/Al or SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	80	4~5

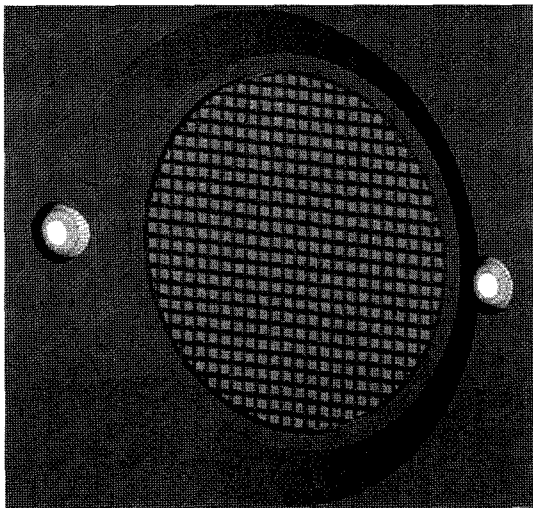


Fig. 1. 200 cells/in²-honeycomb mold.

서 상단의 투입구로 투입된 배토가 상단 스크류를 거쳐 하단 스크류로 이동하는 동안 하단 스크류에 진공이 걸리면서 배토 속의 작은 기포들이 완전히 제거되어 치밀할 수 있는 기능을 가지고 있다.

또한 본 연구의 건조실험은 일반건조기(Jeio Tech. Co.: Model No 600 M)를 사용하였는데, 내부습도조절이 용이하지 않기 때문에 주변공기의 습도를 조절하는 대신 다양한 수분 및 첨가제의 양과 건조방법을 사용하여 균열이 발생하지 않는 조건과 건조방법을 결정하였고, 건조 소성후 제조된 허니컴에 대하여 압축강도를 측정하였다.

2.2 허니컴의 흡·탈착성능측정 실험

사용된 시료VOCs로는 특급시약 (GR)으로 ben-

zene (MW/bp=78/80.1°C, 99.5%), o-xylene (MW/bp =106/144°C: 98.5%), 그리고 MEK (MW/bp=72/80°C, 99.0%) 등 3가지를 사용하였고, 소수성 HY-형 제올라이트제 200 cells/in²-허니컴의 흡착성능측정은 5 cm (19.5~21 g)와 7 cm (26.2~28.2 g) 등 두 가지 허니컴의 길이별로 1,000, 1,500, 그리고 2,000 ppm 등 3가지 초기농도와 1 L/min (6 cm/sec), 2 L/min (12.27 cm/sec), 그리고 3 L/min (18.4 cm/sec) 등 3가지 시료 가스유속을 실험변수로 하였으며, 흡착탑 출구에서 일정간격으로 연속해서 농도를 측정하여 파과곡선 (breakthrough curve)을 작성한 후 파과시간 (breakthrough time)과 흡착용량 (adsorption capacity), 그리고 흡착효율 (주입량에 대한 흡착된 양의 비)을 산출하였다.

흡착장치는 수송가스실린더-가열/냉각기-VOCs 증발관 (SS304: 4''^φ × 220 mm^L)-흡·탈착탑 (SS304: 36.5 mm^φ × 400 mm^L)-GC분석기-분석자료저장/기록용 컴퓨터 등으로 구성하였다. 시료VOCs의 수송가스로는 실린더질소 (순도 99.9%)를 사용하였으며 실린더출구의 정압기와 질량유량조절기 (MFC: Sierra Instrument Inc., SIERRA 810 Series)에 의해 각각 실험압력 (1.5~3 kg/cm²)과 실험유량으로 조절하였고 가열/냉각기를 통과한 후 증발관으로 도입되도록 하였다. 가열/냉각기는 시료VOCs의 증발율이 온도에 예민하기 때문에 질소가스의 가열온도는 미리 설정한 실험온도로 자동조절되도록 하였으며, VOCs 증발관도 내부와 외벽을 전열선으로 감아 가열될 수 있도록 하였고 역시 자동온도조절시스템을 설치하여 실험 중 시료VOCs의 온도가 설정온도로 유지되도록 하였다.

또한 질소가스도입관 (SS304 튜브: 1/8''^φ × 170 mm^L)의 끝에는 15mm의 발포망을 연결하여 도입된 질소가스가 양호하게 분산되도록 하였다. 흡·탈착탑의 내경 (36.5 mm)은 허니컴의 직경과 동일하고 길이는 최소한 3가지 길이 이상의 허니컴을 충전할 수 있도록 충분히 길게 (400 mm) 하였으며, 흡착온도는 증발관의 온도와 동일한 온도조절시스템을 설치하여 설정온도로 자동조절될 수 있도록 하였다.

시료가스도입관은 역시 전열선을 감아 흡착온도 (20°C)로 예열되고 자동제어 되도록 하였다. 각 장치들 사이를 연결한 수송관은 충분히 단열되도록 적절한 두께의 석면으로 보온하였다. 흡착탑에서 배출되

는 시료가스 중의 시료VOC의 농도는 흡·탈착탑출구에서 GC분석기(Acme 6000 M: 영린사)에 의해 2분 간격으로 분석하였고, 분석된 농도는 미리 작성한 검량선에 적용하여 농도(ppm)로 변환시켜 컴퓨터에 저장한 후 흡착(파괴)곡선을 작성하고, 흡착된 양과 흡착용량(adsorption capacity)을 SIGMA PLOT Program에 의해 $R^2 > 96\%$ 의 신뢰도로 산출하였다.

탈착방법은 장치가 비교적 간단하고 운전이 용이하며, 특히 하니컴을 재생시킨 탈착가스를 연료로 사용할 수 있어 경제적으로 유리한 온도가열식 재생방법(temperature swing regeneration method)를 채택하고 탈착가스로는 질소가스를 사용하였다. 탈착성능실험은 benzene과 MEK에 대해 수행하였으며, 이것들의 농도를 2,000 ppm이 되도록 한 시료가스를 2L/min으로 5cm-하니컴에 통과시켜 포화시킨 후 탈착(질소)가스로 탈착시켰다. 실험변수는 탈착온도와 탈착가스유량으로 하였고 탈착온도는 연속 회전식 로터형 흡착장치에서 재생부와 냉각부의 경계지점에서 온도가 현저히 낮아지고 그로 인해 끓는점이 높은 VOCs가 재생부에서 효과적으로 탈착되지 않고 흡착제표면에 농축되어 점도가 높은 mist를 형성하기 때문에 높게 (150~180°C)하며 (Chang *et al.*, 2003), 또한 회전식 흡착탑에서도 별도로 가열해주지 않은 한 출구에서는 유입구보다 온도가 낮아지고, 대부분의 배출가스에는 고비점의 VOCs도 포함되기 때문에 150°C와 180°C 등 두 가지 온도로 하였고 탈착가스유량은 2, 1.5, 1, 그리고 0.2L/min 등 4가지로 하였으며, 흡·탈착탑의 출구에서 탈착가스 중의 시료VOCs (benzene, MEK)의 농도를 측정하여 탈착곡선을 작성하고 탈착된 양과 탈착율(흡착량에 대한 탈착된 양의 비)를 산출하였다. 분석과 산출방법은 흡착성능실험에서와 동일하게 하였다.

3. 결과 및 해석

3.1 제올라이트, 첨가제, 물의 혼합비 및 건조조건

40 cells/in²-하니컴에 대한 예비실험에서 초기의 벤토나이트, 메틸셀룰로오즈, 폴리비닐알콜, 글리세린, 그리고 물의 양은 선행연구(Warren *et al.*, 1985)에서와 같이 각각 0.1456, 0.0364, 0.0816, 0.0273, 그리고

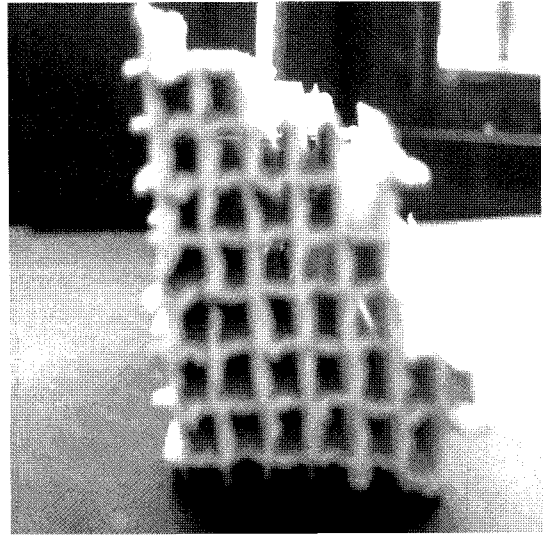


Fig. 2. 40 cells/in²-honeycomb broken after drying by DR 105/24 and calcination.

0.2000 g/g·제올라이트로 하였다(40A). 그러나 반죽할 때 물이 다소 부족한 면이 있어 배토를 제조한 후 하니컴을 성형하기 위해 진공압출토련기에 통과시켰을 때 배토가닥들이 서로 결합되지 않아 하니컴이 성형되지 않았다(그림 5). 이는 반죽할 때 나타났던 대로 수분의 함유율이 적정량보다 낮아 점도가 낮았기 때문인 것으로 판단되었으며, 따라서 결합제와 가소제의 양은 그대로 두고 물의 양을 2배로 하고 글리세린의 양을 다소 증가시켜 두 가지를 각각 0.5825와 0.0344 g/g·제올라이트로 하였다(40B). 그러나 40B는 배토가 다소 물렁물렁하였고, 진공압출토련기를 통과한 후 배토가닥들이 결합하여 하니컴의 형상이 이루어지기는 하였으나 외벽이 형성되지 않아 온전한 하니컴이 성형되지 않았으며 그것을 DR105/24에 의해 건조시켰을 때 전체에 심한 균열이 발생하였다.

또한 건조 후 강도는 비교적 높았으나 소성(505°C/5시간) 후에 크게 약해져 쉽게 부서러졌고 균열상태는 건조 후와 큰 차이가 없었다. 그림 2는 건조 후 심하게 부서러진 하니컴의 형태이다.

이 과정에서 하니컴의 외벽이 형성되지 않은 것은 수분함유량이 적정량보다 많아 배토의 점도가 오히려 약해진 것이 원인일 것으로 판단하여 다시 물의

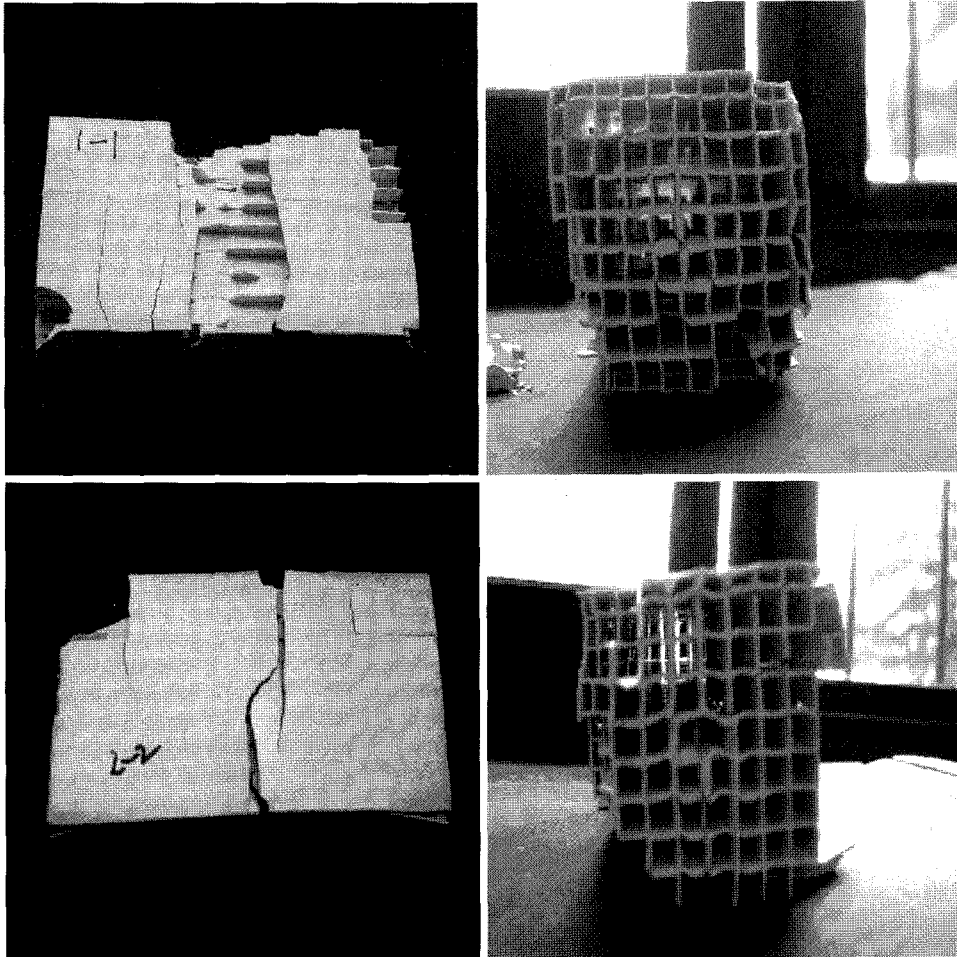


Fig. 3. 40 cells/in²-honeycomb dried by DW25/24-DR105/24 (upper) and that calcined via drying by DR20C/HR-105/24 (lower); left: surface of the outer wall, right: front view.

양을 약간 줄여 0.4126 g/g · 제올라이트(40C)로 한 결과 온전한 하니컴이 성형되었고, 이 하니컴을 DW25/24-DR105/24, DR10C/HR-105/24, DR20C/HR-105/24, DW@DES24.5/24-DR 105/24, 그리고 DW@ATM/24-DR105/24 등 5가지 방법으로 건조시켰다. 그 결과 표면에서의 수분이 단계적으로 증발함으로써 수분의 증발이 완만한 속도로 이루어지도록 하기 위해 건조온도인 105°C까지 각각 10°C/hr와 20°C/hr로 승온되도록 한 DR10C/HR-105/24와 DR20C/HR-105/24를 포함하여 5가지 건조방법들 모두 균열발생상태가 40B로 성형한 하니컴의 건조결과와 크게 다르지 않았고 소성 후 강도가 약해지는

현상도 유사하였으며, 특히 DW@ATM/24-DR105/24의 경우 하니컴의 내·외부가 모두 갈라짐이 심하여 건조온도를 점진적으로 상승시키거나 실온대기에서 먼저 표면수를 제거하는 방법이 모두 효과적이지 않은 것으로 나타났다. 그림 3은 이 5가지 중 DW25/24-DR105/24에서 건조한 후(upper)와 DR20C/HR-105/24에 의해 건조한 후 소성한 하니컴의 형태(lower)이다. 이러한 결과는 수분농도가 낮아 수축의 정도가 감소하지 않았기 때문일 가능성이 높으며, 따라서 다시 수분의 양을 약간 증가시켜 0.5340 g/g · 제올라이트(40E)로 하였고,

성형된 하니컴을 DW25/24-DR105/24, DW@

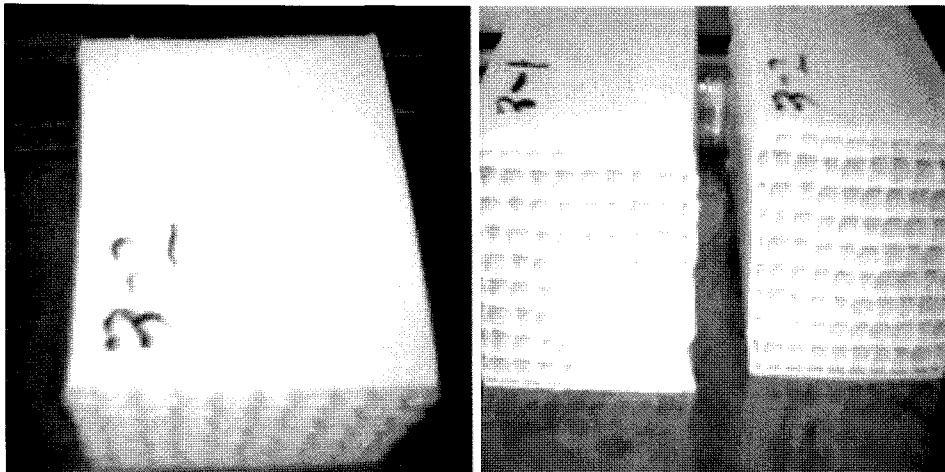


Fig. 4. 40 cells/in²-honeycomb dried by DW@DES24.5/24-DR105/24 (left) and DR105/24 (right).

DES24.5/24-DR105/24, DR105/24, DW@ATM/24-DR105/24, SPR-DW25/24-DR105/24, 그리고 SPR-DW@ATM/24-DR105/24 등 6가지 방법으로 건조하였다. 그 결과 앞의 4가지 건조방법에서는 균열의 정도가 현저히 감소하였고, 특히 외벽에 물을 살수한 나중의 2가지 건조방법에서는 하니컴 내부가 양호하였다.

이상의 실험결과에 의하면 첨가제들의 양을 고정시키고 물의 양을 0.4126부터 0.5340 g/g · 제올라이트까지 점차 증가시키에 따라 성형된 하니컴의 형태가 양호해지고 건조 후의 균열상태도 점차 감소하였지만 0.5825 g/g · 제올라이트는 너무 많음이 확인되었기 때문에 0.5340 g/g · 제올라이트가 사실상 상한인 것으로 알 수 있었다.

이는 수분함유율만을 조절하는 것만으로는 건조시의 균열발생을 억제할 수 없음을 의미하는 것이며, 따라서 물의 양과 함께 첨가제들의 양을 동시에 조절하여 추가실험을 수행하였고, 이 추가실험에서는 물의 양을 다시 0.4854 g/g · 제올라이트로 하고 첨가제의 양을 모두 약간씩 줄여 벤토나이트, 메틸셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 그리고 글리세린을 각각 0.1092, 0.0272, 0.0612, 그리고 0.0258 g/g · 제올라이트로 하였으며 (40F), 건조는 40E에서의 6가지 건조방법 외에 MWO/40Min, MWO30S/M/40Min, TISU-DW25/24-DR105/24, TISU-SPR-DW25/24-DR105/24, WIRE-DW25/24-DR105/24 등 5가지 방법을 추가하였다. 그

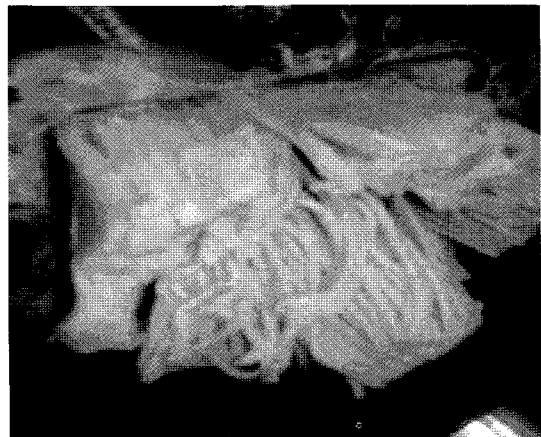


Fig. 5. 100 cell/in²-honeycomb at the extruder-exit being extruded without being molded.

결과 DW25/24-DR105/24, DR105/24, TISU-SPR-DW@ATM/24-DR105/24, 그리고 WIRE-DW25/24-DR105/24 등에서는 외벽은 물론이고 셀의 벽에도 균열이 발생하였으며, MWO/40Min와 MWO30S/M/40Min에 의해 건조된 하니컴은 손으로 건드리기만 하여도 쉽게 부서질 만큼 강도가 매우 약하였고 DW@ATM/24-DR105/24와 TISU-SPR-DW@ATM/24-DR105/24에서는 하니컴의 형태가 양호하게 유지되었으며 DW@DES24.5/24-DR105/24에서는 표면에 가느다란 균열만 발생하였다. 그림 4는 DW@DES

24.5/24-DR105/24 (왼쪽)와 DR105/24 (오른쪽)에 의해 건조된 하니컴 (40F)의 형태이다.

40 cells/in²-하니컴의 제조에 대한 이상의 실험결과를 토대로 100 cells/in²-하니컴에 대한 실험은 셀의 수가 2.5배 많음을 감안하여 물의 양을 다소 증가시켜 0.5000 g/g · 제올라이트로 하고 벤토나이트, 메틸셀룰로즈, 폴리비닐알콜, 그리고 글리세린의 양을 각각 제올라이트 1g 당 0.0600, 0.0150, 0.0336, 그리고 0.0063 g으로 하였다(100A). 그 결과 처음 압출시 40 cells/in²-하니컴처럼 초기 압출 때 배토가닥들이 결합되지 않아 하니컴이 성형되지 않았고(그림 5) 수차 반복한 후에야 성형되었으며, 성형된 하니컴이 다소 굵은 상태였다.

건조방법으로서 DW@DES24.5/24-DR105/24와 MWO30S/M/20Min을 실험한 결과 DW@DES24.5/24-DR105/24에 의해 건조시킨 하니컴은 역시 외벽에 가느다란 균열이 발생하였고 강도도 실패로 절단할 때 부스러지지 않을 정도로 비교적 강하였다. 그러나 MWO30S/M/20Min에 의해 건조시킨 하니컴은 40 cells/in²-하니컴에서처럼 하니컴의 형태는 변하지 않았으나 처리 후 강도가 매우 약하여 전자렌지에서의 처리는 건조방법으로서 적절하지 않음이 다시 한번 확인되었다.

성형된 하니컴이 굵은 것은 압출기내의 압력이 균일하지 않았기 때문인 것으로 확인되었다. 따라서 균열발생을 줄이기 위한 추가실험에서는 DR105/24에 의해서만 건조하였으며 물의 양을 100A와 동일한 0.5000 g/g · 제올라이트로 하고 벤토나이트, 메틸셀룰로즈, 폴리비닐알콜, 그리고 글리세린의 양을 각각 약간씩 달리하여 제올라이트 1g 당 0.0900, 0.0225, 0.0500, 그리고 0.0215 g (100B)과 0.0600, 0.0225, 0.0500, 0.0063 g (100C)의 두 가지와 물의 양을 그보다 조금씩 더 줄인 0.4670과 0.4650 g/g · 제올라이트로 하고 이 두 가지 물의 양에 대해 다른 4가지 성분들은 각각 0.0873, 0.0218, 0.0490, 0.0069 g (100D)와 0.4650, 0.0900, 0.0225, 0.0500, 0.0063 g씩 (100E)으로 하여 실험하였다. 그 결과 100B의 경우에도 100A처럼 진공압출성형공정 초기에는 제올라이트배토가닥들의 결합되지 않았고 수차반복 후에야 하니컴이 성형되었으며, 건조 후 외벽표면에 역시 균열이 발생하였다. 100C는 메틸셀룰로즈와 폴리비닐알콜, 그리고 물의 첨가량을 100B와 동일하게 하고

벤토나이트와 글리세린의 양은 100A와 동일하게 한 것이며 초기부터 성형상태가 양호하였으나 건조 후 역시 외벽에 가느다란 균열이 발생하였다. 이와 같은 3가지 조성에 대한 실험결과에 따라 다시 메틸셀룰로즈, 폴리비닐알콜, 그리고 글리세린은 100C와 동일하게 하고 벤토나이트의 양을 30%정도 증가시켰으며 대신 물의 양은 다소 감소시킨(100D) 결과 압출성형상태가 다소 향상되었고 건조 후의 균열도 현저하게 감소하였으며 소성 후의 형태도 100A나 100B보다는 양호해졌다.

이와 같은 100D의 조성을 기본으로 하여 200 cell/in²-하니컴의 제조실험에서는 200 cell/in²-하니컴의 셀 수가 100 cell/in²-하니컴의 두 배이므로 초기에는 물의 양을 0.8333 g/g · 제올라이트로 증가시키고 벤토나이트의 양을 다소 줄였으며 대신 배토가 더욱 부드러워지도록 하기 위해 글리세린의 양을 증가시켜 벤토나이트, 메틸셀룰로즈, 폴리비닐알콜, 그리고 글리세린의 양을 각각 0.0872, 0.0252, 0.0500, 그리고 0.0069 g/g · 제올라이트씩으로 한(200A) 결과 앞서와 같이 배토가닥들이 서로 결합하지 않았다. 따라서 물과 벤토나이트의 양을 더욱 증가시켜 각각 1.2666 0.1454 g/g · 제올라이트로 하고 다른 3가지 첨가제의 양을 약간씩 증가시켜 각각 0.0364, 0.0818, 그리고 0.0345 g/g · 제올라이트씩(200B)으로 한 결과 하니컴이 성형되었다.

건조는 앞의 100 cell/in²-하니컴의 제조조건결정실험에서 균열발생이 비교적 적은 것으로 확인된 DW@DES24.5/24-DR105/24를 다시 한번 실험하였으나 하니컴 외벽에 약간의 균열이 발생하고 소성

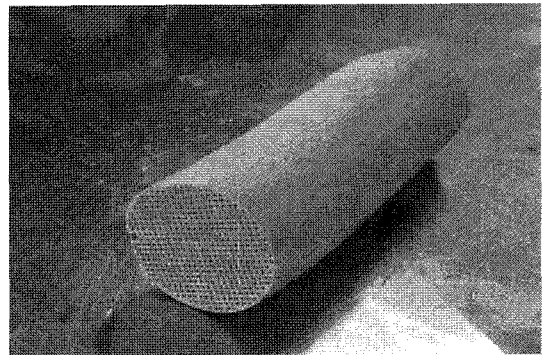


Fig. 6. 200 cell/in²-honeycomb calcined at 505°C for 5 hours after drying by DR105/24.

후 강도도 앞의 실험결과와 동일한 정도로 약해졌다. 따라서 벤토나이트의 양을 줄여 200A와 동일하게 하고 다른 첨가제들과 물의 양을 약간씩 줄여 4가지 첨가제의 양을 각각 0.0218, 0.0491, 0.1380, 그리고 1.2600 g/g · 제올라이트로 하여 (200C) 하니컴을 성형하고 DR105/24에 의해 건조한 후 소성하여 매우 양호한 하니컴을 제조하였다(그림 6). 이 하니컴의 강도는 건조 후에는 약 6.7 kg/cm²으로 실패로 절단할 때 부식되지 않을 정도였고 소성 후에 약 0.69 kg/cm²으로 약하여 졌으나 흡착탑에 충전하고 빼내는데 지장이 없을 정도였다. 즉 벤토나이트, 메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 그리고 글리세린과 물을 각각 제올라이트 1g당 0.0873, 0.0218, 0.0419, 0.0138, 그리고 1.2600 g으로 하고, 105°C로 24시간 동안 건조한 후 505°C에서 5시간 동안 소성하면 균열이 없는 양호한 소수성 HY-형 제올라이트제 200 cell/in²-하니컴이 제조될 수 있다. 단 소성 후의 압축강도는 소성시 유기결합제가 소각되어 제거되면서 무기결합제와 제올라이트와의 결합구조가 치밀해질수록 커지고 그 정도는 소결이 일어나기 전까지 온도가 높아질수록 증가하므로 소성온도를 증가시키므로써 압축강도를 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.2 하니컴의 흡착성능

두 가지 하니컴의 길이(5 cm, 7 cm) 별로 세 가지 시료VOCs(벤젠, o-xylene, MEK)에 대해 3가지 시료가스의 농도(1,000, 1,500, 2,000 ppm)와 3가지 시료가스유량(1, 2, 3 L/min)을 실험변수로 하여 측정된 흡착(파과)곡선들(전동환, 2005)중 1 L/min과 3 L/min일 때의 흡착곡선은 각각 그림 7-(A), (B), (C)와 같고, 측정된 모든 흡착곡선들로부터 산출한 흡착량과 흡착용량(adsorption capacity), 그리고 흡착곡선의 파과시간은 관련연구(전동환, 2005)를 참고로 하여 정리하였다.

이들 실험결과에 의하면 3가지 시료VOCs의 흡착곡선의 형태는 7cm-하니컴의 o-xylene과 MEK에 대한 흡착곡선이 평탄하지 못한 것을 제외하고는 일반적인 흡착공정의 흡착곡선의 형태를 타나내고 있으며, 5cm와 7cm-하니컴에서 시료가스의 유량이 1, 2, 그리고 3 L/min일 때의 평균흡착용량은 benzene이 각각 0.05272, 0.07000, 0.05711과 0.058010, 0.07061, 0.06867이고 o-xylene은 0.10785, 0.16882, 0.18754와

0.10636, 0.12986, 0.15886이며 MEK는 0.11278, 0.12847, 0.10999와 0.00865, 0.15684, 0.16549 g/g · 제올라이트로서 benzene과 MEK에 대해서는 모든 유량에서 7cm-하니컴이 5cm-하니컴의 흡착용량보다 크지만, o-xylene에 대해서는 5cm-하니컴의 흡착용량이 7cm-하니컴의 흡착용량보다 크다. 따라서 benzene과 MEK은 길이가 긴 하니컴 일수록 시료가 스-하니컴표면간의 접촉시간이 길어져서 하니컴의 표면에 도달하는 분자의 많아질 수 있기 때문으로 당연히 길이를 길게 할수록 유리하다. 그러나 o-xylene은 분자량이 benzene과 MEK보다 커서 흡착속도가 빠르기 때문에 benzene과 MEK보다 빨리 포화된 후 계속 시료가스에 노출되었을 때에는 다시 탈착되는 것이 원인이었을 것으로 추측되고, 따라서 o-xylene과 같이 분자량이 큰 성분을 함유한 가스를 처리할 경우에는 하니컴의 길이선택에 유념하여야 할 것이다. 3가지 시료VOC의 흡착용량 별로는 o-xylene에 대한 흡착용량이 benzene에 대한 흡착용량보다 크고 MEK는 3가지 중 분자량이 가장 작지만 흡착용량이 가장 크다. 이는 비극성이거나 비극성에 가까운 benzene과 o-xylene은 물리흡착의 일반적인 특성대로 등온흡착에서 “분자량이 큰 물질의 흡착용량이 작은 물질의 흡착용량보다 큰 것”을 나타낸 것이며, MEK는 극성물질이어서 극성이 흡착에 크게 기여한 것이다(Van Bekkum *et al.*, 2001).

또한 파과점까지의 흡착효율은 o-xylene은 모든 경우에 1,000 ppm과 1,500 ppm에서 82~88%이고 benzene과 MEK는 1,000 ppm인 때에 최하 87%이며, 3가지 시료VOCs 모두 나머지 경우에는 90~96%로 비교적 높다. 이와 같은 흡착용량은 benzene의 경우 고온증기와 무기산으로 알루미늄을 제거하여 Si/Al 비를 5.3~5.6으로 증가시킨 NH₄Y-형 제올라이트 펠렛(2 mm^L × 2 mm^W)의 흡착용량(0.051~0.061 g/g · zeolite)(김진영 등, 2005)보다 큰 것이며, 전체 흡착효율은 현재 국내 대형 반도체 제조공장에서 가동 중인 니치아스社(일본)의 연속 회전식 로-터형 흡착장치(VOCs농축기)의 흡착효율(98%)보다 낮다. 하니컴과 펠렛의 흡착용량을 이와 같이 직접 비교한 결과는 두 가지가 모두 Y-형이기는 하지만 Si/Al 비가 다르고 또한 펠렛은 크기에 따라 흡착용량 또는 흡착효율이 다를 수 있기 때문에 일반적인 것일 수는 없지만 이 경우에는 하니컴의 셀 내부벽면과 유

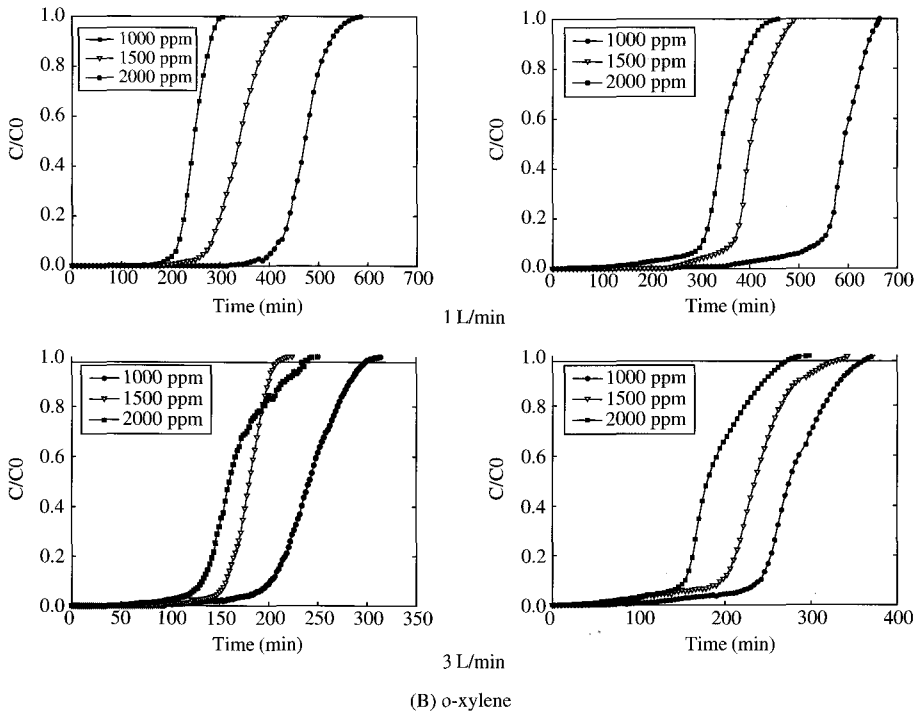
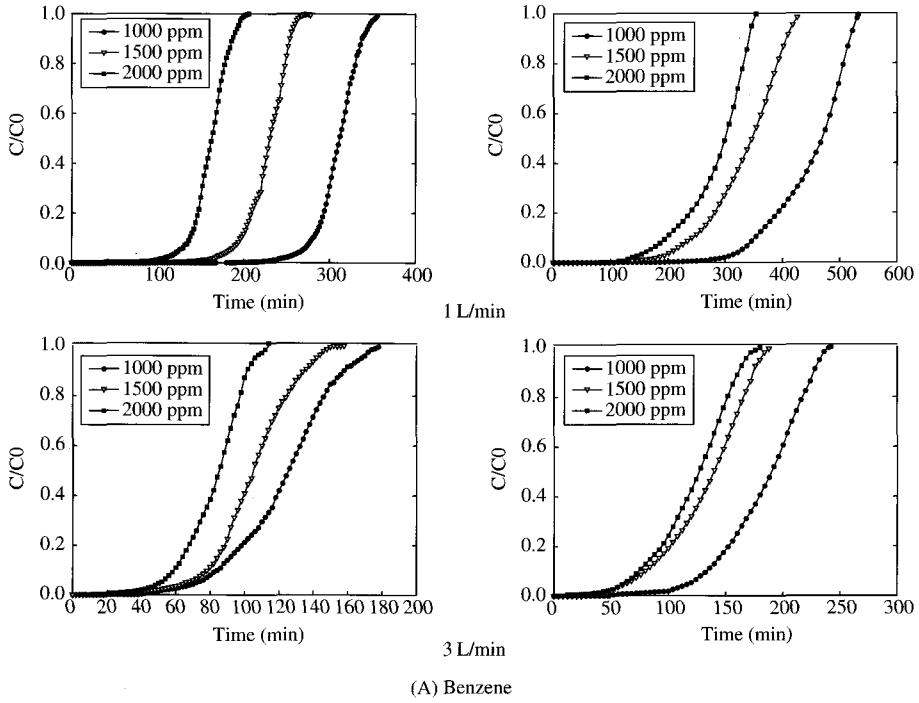


Fig. 7. Adsorption curves of the benzene (A), o-xylene (B), and MEK (C) on the 5 cm (left) and 7 cm (right)-200 cell/in² honeycomb at the flow rates of the 1 and 3 L/min, respectively.

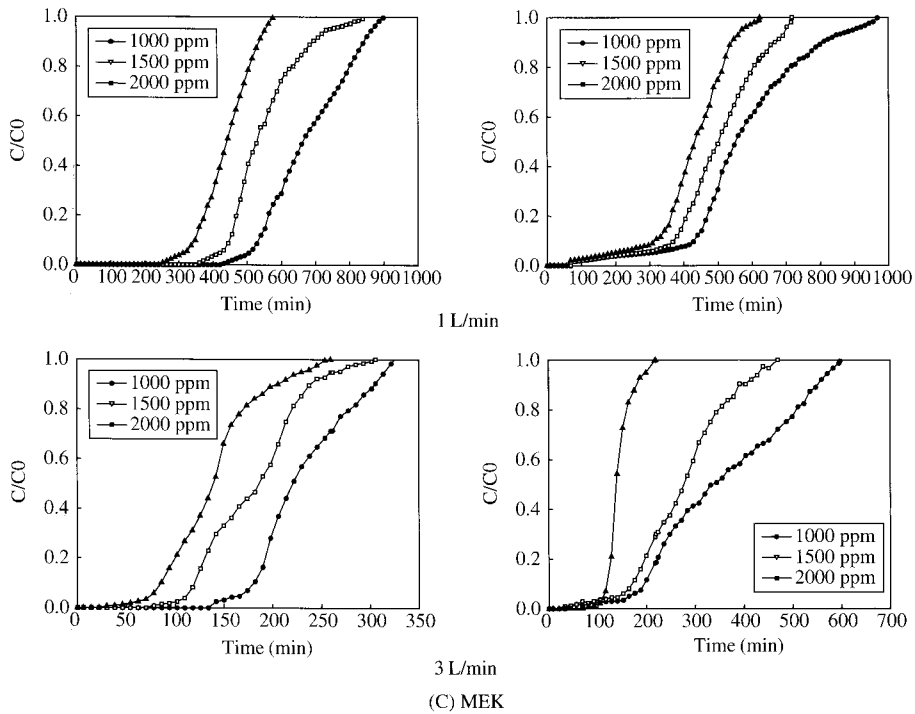


Fig. 7. Continued.

체의 흐름이 접하는 면 (interphase)에서의 물질전달 속도 (mass transfer rate)가 입상인 펠릿에서의 물질전달 속도에 비해 훨씬 느린 (Warren *et al.*, 1985) (하니컴 셀에서 시료가스의 유속이 6 cm/sec (1 L/min)과 18.4 cm/sec (3 L/min)일 때의 Reynolds number는 각각 6.63과 20.33) 단점보다는 하니컴의 비표면적이 펠릿에 비해 넓은 것이 더 크게 작용하였을 것이며, 흡착효율이 연속 회전식 로-터형 보다 낮은 것은 연속식과 회전식의 구조적 차이 때문으로 충분히 예측된 결과이다.

한편 benzene에 대한 흡착곡선 (그림 7(A))이 비교적 평탄한 것에 비해 o-xylene에 대한 흡착곡선 (그림 7(B))이 덜 평탄하고 MEK에 대한 흡착곡선 (그림 7(C))은 그 보다 더욱 평탄하지 못하며, 또한 시료가스의 유속 (flow rate)이 빠르고 하니컴의 길이가 긴 것에서 그 정도가 심한 것으로 나타난 것은 benzene은 비극성이어서 결합력이 약하고 그 만큼 흡착열이 적어 그 영향이 거의 없고 o-xylene은 비극성에 가까운 물질이어서 흡착열의 영향이 적으며 MEK는

극성이 강하여 그 만큼 많은 흡착열이 배출되고 그로 인해 흡착이 방해를 받고, 또한 흡착열의 영향은 하니컴의 길이가 길어 그만큼 체류시간이 길어지고 유속이 빠를 때 현저해지기 때문으로 추측된다. 또한 각 주입을 별 흡착용량이 benzene과 MEK가 3 L/min일 때에 1 L/min일 때보다 약간 적어진 것을 제외하고는 시료가스의 유속이 빠를수록 큰 것은 유량이 많아 유속이 빠르면 접촉시간은 짧아지지만 turbulence가 증대되어 확산속도가 증대하기 때문으로 판단된다. 그러나 benzene에 대한 흡착곡선 (그림 7(A))의 파과점이 3 L/min일 때에 비교적 현저하지 못하고 기울기도 보다 완만해 지는 것은 benzene이 비극성이어서 결합력이 o-xylene이나 MEK에 비해 약하기 때문에 유속이 빨라질 경우 흡착성능이 저하되기 때문인 것으로 사료된다. 그리고 3가지 시료 VOCs 모두 농도가 낮은 것일수록 기울기가 작아지는 것은 시료가스 중의 농도가 낮을수록 물질이동의 driving force인 하니컴의 표면위의 농도와의 차가 작아져 VOC분자의 이동속도가 저하되기 때문일 것이다.

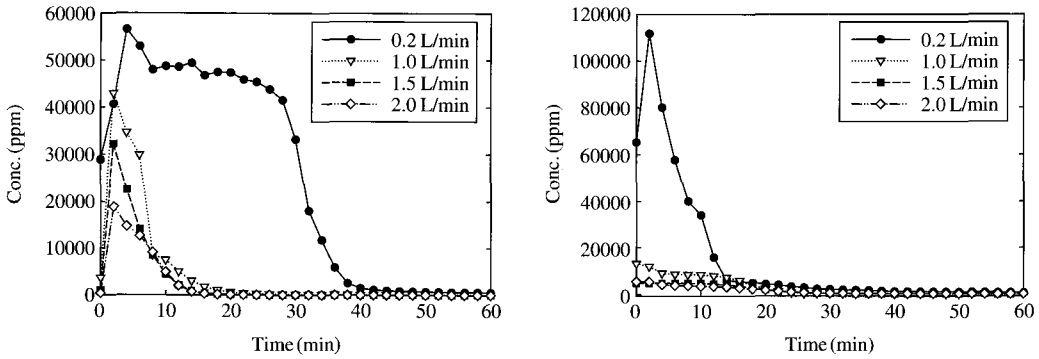


Fig. 8. Desorption curves of the benzene (left) and MEK (right) on the 200 cells/in²-HY type zeolite honeycomb of 5 cm in length at 180°C.

Table 2. Mass and percent of the benzene and MEK desorbed on the 200 cells/in²-HY type zeolite honeycomb of 5 cm in length.

Sample gas (N ₂ +VOCs)	Flow rate	2 L/min							
		Conc.							
Desorp. gas (N ₂)	Temp.	150°C				180°C			
		Flow rate (L/min)		Flow rate (L/min)		Flow rate (L/min)		Flow rate (L/min)	
		2.0	1.5	1.0	0.2	2.0	1.5	1.0	0.2
Benzene	Adsorbed	1.4970	1.5184	1.4943	1.5011	1.5251	1.5368	1.5659	1.5443
	Desorbed	1.3790	1.3256	1.2370	1.1398	1.4305	1.3939	1.3482	1.1968
	%	92.1	87.3	82.8	76.0	93.8	90.7	86.1	77.5
MEK	Adsorbed	2.6709	2.6000	2.9175	2.5690	3.2608	3.1614	3.2698	3.4296
	Desorbed	2.5089	2.4080	2.1190	1.7855	3.0488	2.9433	2.8251	2.5242
	%	93.9	92.6	72.6	69.5	93.5	93.1	86.4	73.6

3.3 하니컴의 탈착성능

5 cm-하니컴에 benzene과 MEK를 각각 2,000 ppm이 되도록 한 시료가스를 통과시켜 포화시키고 두 가지 탈착온도(150°C, 180°C)와 4가지 탈착가스유속(2, 1.5, 1, 0.2 L/min)을 실험변수로 하여 탈착곡선을 작성하였으며 (그림 8), 이 탈착곡선으로부터 탈착율을 산출하였고 그 결과는 표 2와 같다.

그림 8에 의하면 하니컴을 통과하여 배출된 탈착가스 중의 benzene의 농도는 0.2, 1.0, 1.5, 그리고 2.0 L/min 등 4가지 탈착가스 유량별로 초기에 각각 29,000, 3,000, 800, 그리고 0 ppm이고 그 후 3~7분까지 각각 57,500, 42,500, 33,000, 그리고 19,000 ppm으로 증가한 후 감소하며, 그 정도는 1.0~1.5 L/min 일 때는 급격하고 0.2 L/min일 때는 약 28분까지 매우 작고, 각각 약 13~16분 후와 38분 후부터 서서

히 0 ppm에 접근한다. 이에 비해 MEK는 0.2 L/min 일 때만 초기의 62,000 ppm에서 4분까지 약 170,000 ppm까지 상승한 후 14분까지 약 4,000 ppm으로 급격히 감소하여 서서히 0 ppm에 접근하며 1.0, 1.5, 그리고 2.0 L/min일 때는 각각 초기에 12,500, 5,000, 그리고 2,000 ppm에서 서서히 감소하여 35분 후부터는 거의 0에 가까운 일정한 값이 된다. 이와 같이 두 물질에 대한 탈착곡선의 형태가 다른 것은 benzene은 비극성이어서 제올라이트입자와의 결합강도가 약해 초기에 많은 양이 일시에 탈착되고 극성물질인 MEK는 결합강도가 강하여 초기에도 많은 양이 탈착되지 못하고 서서히 탈착되기 때문으로 추측된다. 또한 탈착효율은 표 2에 나타난 바와 같이 benzene은 0.2, 1.0, 1.5, 그리고 2.0 L/min 등 4가지 탈착가스 유량에서의 농도가 0에 접근하기 위한 급변점까지의

탈착효율이 150°C와 180°C에서 각각 76.0, 82.8, 87.3, 그리고 92.1%와 77.5, 86.1, 90.7, 그리고 93.8%로서 180°C에서의 탈착효율이 150°C에서의 탈착효율보다 높고, 각 온도별로 4가지 유량에서의 탈착효율은 150°C에서는 1.5 L/min 이상에서 85% 이상이며 180°C에서는 1.0 L/min 이상에서 85% 이상이며 1.5 L/min 이상에서는 90% 이상이다. MEK의 탈착효율은 0.2, 1.0, 1.5, 그리고 2.0 L/min 등 4가지 유량에서 150°C와 180°C에서 각각 69.5, 72.6, 92.6, 그리고 93.9%와 73.6, 86.4, 93.1, 그리고 93.5%로 benzene과 같이 180°C에서의 탈착효율이 150°C에서의 탈착효율보다 높지만 각 유량별 탈착효율은 150°C에서는 0.2와 1.0 L/min일 때는 benzene보다 낮지만 1.5와 2.0 L/min일 때는 benzene보다 더 높고, 180°C에서는 0.2 L/min일 때만 benzene보다 낮고 1.0와 1.5 L/min일 때는 benzene보다 크며 2.0 L/min일 때는 benzene과 거의 동일하다. 따라서 탈착온도는 하니컴 로-터형 흡착장치에서와 같이 180°C로 하고(Nichias Co., 2001) 탈착가스의 유량을 1.0 L/min로 하면 비극성인 benzene과 극성인 MEK가 모두 85% 이상 탈착될 수 있어 운전조건으로 적합하다. 그러나 0.2 L/min에서는 두 가지 물질 모두 탈착효율은 80% 이하로 낮지만, benzene은 탈착공정개시 후 약 4분 후부터 28분까지 24분 동안 농도가 40,000 ppm 이상이고 MEK는 약 8분 동안 50,000 ppm 이상을 유지하여 연료로서의 가치가 충분하므로(George Seeler *et al.*, 1981) 연료절감을 위해 이 탈착가스를 탈착탑으로 주입되는 탈착(질소)가스의 예열용 연료로 사용하고자 할 때에는 0.2 L/min도 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

Si/Al 비가 80인 HY-형 제올라이트제 200 cells/in²-하니컴을 제조하고 그 하니컴의 benzene, o-xylene, 그리고 MEK에 대한 흡·탈착성능을 측정한 결과 확인된 사항들은 다음과 같다.

1) 수분의 양만을 조절하는 것만으로 진공압출토련기에서의 하니컴의 성형이 가능 하지만 건조과정에서 균열이 발생하지 않도록 하기 위해서는 수분의 양과 결합제, 유활제, 그리고 가소제 등 첨가제의 양을 함께 조절하여야 한다.

2) 본 연구에서 사용한 진공압출토련기에서 벤토나이트, 메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 글리세린, 그리고 물의 양을 각각 0.0873, 0.0218, 0.0419, 0.0138, 그리고 1.2600 g/g·제올라이트로 하고 건조기에서 105°C로 24시간 동안 건조한 후 505°C에서 5시간 동안 소성하였을 때 양호한 하니컴이 제조되었다.

3) 5 cm와 7 cm-하니컴의 benzene과 MEK에 대한 흡착용량은 실험한 모든 유량에서 7 cm-하니컴이 5 cm-하니컴 보다 크지만 o-xylene에 대한 흡착용량은 그와 반대였다. 따라서 o-xylene처럼 비극성이고 분자량이 큰 물질을 함유하였을 경우에는 하니컴의 길이결정에 유념할 것이 요구된다.

4) Benzene, o-xylene, 그리고 MEK의 흡착율은 농도가 1,000 ppm인 경우를 제외하고는 대부분의 경우 90~96%로서, 98%인 연속 회전식 로-터형 흡착장치보다는 낮지만 중소형 사업장에서 사용하기에는 충분할 정도로 높은 효율이다.

5) Benzene과 MEK의 탈착율이 모두 180°C에서의 탈착율이 150°C에서의 탈착율보다 질소가스의 유량에 따라 1.3~13.8% 높고 유량별로는 benzene은 두 온도에서 모두 1.0 L/min부터 80% 이상이며, MEK는 150°C에서는 0.2와 1.0 L/min일 때 80% 이하이고 1.5와 2.0 L/min는 90% 이상이며 180°C에서는 0.2 L/min일 때는 80%보다 낮지만 1.0 L/min부터는 90% 이상이었다. 따라서 대부분의 경우 생산시설에서 배출되는 폐가스에는 분자량이 다양하고 극성물질과 비극성인 성분들이 모두 함유되기 때문에 질소를 탈착가스로 사용할 경우 탈착온도와 탈착가스유량은 각각 180°C와 1.0 L/min이 적합하다. 그러나 연료절감이 절실할 경우에는 유량을 0.2 L/min으로 할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

강성규(1997) 폐가스 순환형 촉매연소건조기 개발연구 최

- 중보고서, 한국에너지기술연구소, KIER-963323.
- 김진영, 전동환, 정명환, 모세영 (2005) 소수성 제올라이트로의 변환을 위한 고온 수증기처리에 의한 NH_4Y -제올라이트의 탈알루미늄, 대한환경공학회지, 27(4), 420-430.
- 전동환 (2005) 제올라이트 하니컴을 이용한 VOCs 흡/탈착, 석사학위논문, 충북대학교.
- 환경부 (2001) 휘발성유기화합물질의 규제제품 및 물질, 환경부고시 (제2001-36호).
- Chang, F.T., Y.C. Lin, H. Bai, and B.S. Pei (2003) Adsorption and Desorption Characteristics of Semiconductor Volatile Organic Compounds on the Thermal Swing Honeycomb Zeolite Concentrator, Journal of the Air and Waste Management Association, 53, 1384-1390.
- George Seoeler, G., D.R. Marvin, and M. Evelyn (1981) Kafka Gas Engineers Handbook-Fuel : Gas engineering practices, American Gas Association Inc., 5.
- Hales, T.C. (2001) The Honeycomb Conjecture, Discrete Comput Geometry, 25, 1-22.
- Nichias Corporation (2001) Design Specification, 250-254.
- Shafizadeh, J.E. and J.C. Seferis (2000) Scaling of honeycomb compressive yield stresses, Composite: Part A, 31, 681-688.
- Van Bekkum, H., E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, and J.C. Jansen (2001) Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis, 137(2) completely revised and expanded edition, Elsevier, 18, 829.
- Van Bekkum H. E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, and J.C. Jansen (2001) Introduction to Zeolite science and Practice, Studies in Surface Science and Catalyst, Elsevier, 137(13), 579.
- Varro, M.T. (1934) On Agriculture, Loeb Classical Library, 25pp.
- Warren, L.M.C, J.C. Smith, and P. Harriott (1985) UNIT OPERATION OF CHEMICAL ENGINEERING, Fourth Ed., McGraw-Hill Book Company, 25, 716-725.